

PAT-NO: JP401291401A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01291401 A

TITLE: THIN FILM RESISTOR AND MANUFACTURE THEREOF

----- KWIC -----

THIN FILM RESISTOR AND MANUFACTURE THEREOF

PURPOSE: To obtain a thin film resistor whose temperature coefficient is almost zero and which enables reducing the equipment cost and the product manufacturing cost, by laminating a tantalum nitride film of a negative temperature coefficient and an α -tantalum film of a positive temperature coefficient on an alumina substrate, and by canceling both temperature coefficients each other out.

CONSTITUTION: A Ta₂N film 2 is formed on an alumina substrate 1, and an α -Ta film 3 of bcc structure is formed on this Ta₂N film 2. After that, electrodes comprising compound films of NiCr alloys 4 and Au 5 are attached to the α -Ta film 3. Then, they are heat-treated along with the electrodes in the atmosphere kept at 300°C, and a tantalum pentoxide film 3' is formed by oxidizing the surface of the part of the α -Ta film 3 where the electrodes are not attached. At this time, a part of them is connected with lead wires as a monitor to a resistance value measuring device outside of the heat-treating device, and they are simultaneously heat-treated until the temperature coefficient of the monitor becomes zero. In this way, a plurality of thin film resistors whose temperature coefficients are zero are

obtained at the same time.

⑫ 公開特許公報(A) 平1-291401

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)11月24日

H 01 C 7/00

C 23 C 14/06

H 01 C 17/12

A-8525-5E

8722-4K

7303-5E 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 薄膜抵抗体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-120423

⑰ 出 願 昭63(1988)5月19日

⑱ 発 明 者 中 山 恵 次 東京都港区新橋1丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

⑲ 発 明 者 井 上 淳 一 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

⑳ 出 願 人 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号

㉑ 代 理 人 弁理士 一色 健輔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜抵抗体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナ基板上に温度係数が負の窒化タンタル膜と、温度係数が正の α -タンタル膜とを積層し、両温度係数を相殺しあうことにより、全体として温度係数が略ゼロとしてなることを特徴とする薄膜抵抗体。

(2) 請求項1の薄膜抵抗体の最上層に位置する膜の上面に、更に酸化タンタル膜を積層配置してなることを特徴とする薄膜抵抗体。

(3) アルゴンと窒素の混合ガス中でスパッタリングを行うことにより、アルミナ基板上に窒化タンタル膜と α -タンタル膜を蒸着して積層させ、かつ、両膜の形成を混合ガス中の窒素の存在比を変えることにより行うことを特徴とする薄膜抵抗体の製造方法。

(4) 所定の混合比からなるアルゴンと窒素の混合ガス中でスパッタリングを行い、アルミナ基板

上に窒化タンタル膜を蒸着形成し、次いで、該混合比中の窒素の存在比率を低下させた後、再度スパッタリングを行うことにより該窒化タンタル膜の上面に α -タンタル膜を蒸着形成し、これを大気中で熱処理することにより該 α -タンタル膜の表面を酸化させて酸化タンタル膜を形成することを特徴とする薄膜抵抗体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明
考案の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、薄膜抵抗体及びその製造方法に関し、特に温度係数が略ゼロの薄膜抵抗体と、これを高効率で製造することのできる方法に関するものである。

(従来技術)

抵抗体は、一般に、使用環境温度が変化しても、その抵抗値は変化しない、すなわち、温度係数

(T. C. R.) が略ゼロであることが好ましい。

そして、従来薄膜抵抗体の温度係数をゼロに近付けるために、薄膜抵抗体に真空熱処理を施す技術が知られていた。

この技術は、予めサンプルとして取出した薄膜抵抗体（例えば Ta_2N 膜）を真空熱処理し、温度係数が略ゼロになるときの処理条件（温度と時間）を求めておき、次いでこの処理条件に合せてすべての薄膜抵抗体に一律の真空熱処理を施すものである。

このように従来の真空熱処理技術では、個々にあるいはロット毎に微妙に異なる温度係数を確認することなくすべて一律の真空熱処理を施すため、製品品質のバラツキが多く、高性能が要求される例えばハイブリッドIC用チップ抵抗体などに適した製品を提供することが困難であった。

この点を解決するため、同一条件で調整した複数の薄膜抵抗体を、そのうちの一部をモニター用として温度係数を測定し、これが所定値となるまで、同時に真空熱処理する技術が提案されている（特開昭57-177504号）。

また、上記のような熱処理によるものとは異なる方向からの技術として、温度係数が正の材料（NiCr合金）と負の材料（Ta）を積層して、

互いの温度係数を相殺しあうことにより、素子全体として温度係数をゼロとする技術もある。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、前述の改良された真空熱処理による技術においては、高度の真空が要求されるとともに、真空中での作業が必須であり、煩雑である。更に、設備費はもとより製品の製造コストも高額となり、経済的不利益も大きいなどの問題を有する。

また、温度係数の異なる材料を積層する技術においては、2種類の材料を使用するため、各層を形成する部材材料を交換する必要があり、その交換作業が煩雑である。また、交換の際に中間品（一層のみ形成した物）が、空気に触れるため、品質の低下をきたすおそれもある。

本発明は、これらの諸点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、上記の温度係数の異なる材料を積層する技術を実用的なものとするとともに、設備費及び製品製造コストを低下させ得ることのできる温度係数略ゼロの薄膜抵抗体及びその製造方法を提供するにある。

（課題を解決するための手段）

上記した目的を達成するために、本発明に係る薄膜抵抗体では、アルミナ基板上に温度係数が負の窒化タンタル膜と、温度係数が正の α -タンタル膜とを積層し、両温度係数を相殺しあうことにより、全体として温度係数が略ゼロとするようにした。

また、好ましくは薄膜抵抗体の最上層に位置する膜の上面に、更に酸化タンタル膜を積層配置することである。

一方、その薄膜抵抗体を好適に製造する方法では、まず前者の薄膜抵抗体を作るにはアルゴンと窒素の混合ガス中でスパッタリングを行うことにより、アルミナ基板上に窒化タンタル膜と α -タンタル膜を蒸着して積層させ、かつ、両膜を形成する際に混合ガス中の窒素の存在比を変えることにより行うことによりできる。

また、後者の薄膜抵抗体を作るには所定の混合比からなるアルゴンと窒素の混合ガス中でスパッタリングを行い、アルミナ基板上に窒化タンタル

膜を蒸着形成し、次いで、該混合比中の窒素の存在比率を低下させた後、再度スパッタリングを行うことにより該窒化タンタル膜の上面に α -タンタル膜を蒸着形成し、これを大気中で熱処理することにより該 α -タンタル膜の表面を酸化させて酸化タンタル膜を形成することによりできる。

（作 用）

本発明では、T. C. R. が負の窒化タンタル（ Ta_2N ）膜と、T. C. R. が正の α -タンタル（ $\alpha-Ta$ ）膜との相互作用により、薄膜抵抗体のT. C. R. を略ゼロとする。

そして、最上層に酸化タンタル膜を形成した場合には、その膜が保護層の役割もなし、経時的変化も少なくなる。

また、本発明では、上記の Ta_2N 膜と $\alpha-Ta$ 膜とを、スパッタリングにより極く薄く形成できる。このスパッタリングは、雰囲気中の N_2 分圧が高い状態のときに Ta_2N 膜が形成され、 N_2 分圧が低くなれば $\alpha-Ta$ 膜が形成される。

従って、この N_2 分圧の高・低の調整を続けて

行えば、ターゲット(タンタル)等を交換することなく Ta_2N 膜並びに $\alpha-Ta$ 膜が形成される。

そして、負の T, C, R を示す Ta_2N 膜と正の T, C, R を示す $\alpha-Ta$ 膜との相互作用により T, C, R 、略ゼロの抵抗体を容易に製造することができる。

更に、酸化タンタル膜付きの薄膜抵抗体を製造する方法の発明では、 $\alpha-Ta$ 膜を厚めに形成しておき、一度抵抗体全体の T, C, R 、を正にする。次いでこの $\alpha-Ta$ 膜を、その表面から酸化させて、その膜厚を徐々に減じる。すると、それにともない T, C, R 、もゼロに近づく。そして、薄膜抵抗体の T, C, R 、がゼロとなった時点で、この酸化を停止するのである。

この場合、酸化処理が大気中で行えるため、設備、作業が極めて簡単、容易となる。

(実施例)

第2図(A)～(E)の工程図に沿って、本発明に係る薄膜抵抗体の製造方法の好適な実施例を説明する。

で、大気中で300℃に保持して熱処理を行い、電極が取付けられていない部分の $\alpha-Ta$ 膜3の表面を酸化させて5酸化タンタル(Ta_2O_5)膜3を形成する。このとき、第2図(D)の工程で得られたものの複数個をそのうちの一部をモニタ用として熱処理装置外の抵抗値測定装置にリード線をつなぎ、このモニタの温度係数がゼロになるまで同時に熱処理する。

以上のようにして温度係数がゼロの本発明に係る薄膜抵抗体を複数個同時に得ることができる。

また、上記の第2図(B)の工程で形成した Ta_2N 膜2と、第2図(C)の工程で形成した $\alpha-Ta$ 膜3の温度係数と、この Ta_2N 膜2、 $\alpha-Ta$ 膜3を形成したときの N_2 分圧との関係を示したものが第1図である。

第1図中、 N_2 分圧3.0%で形成した Ta_2N 膜の温度係数が $-70\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、 N_2 分圧1.0%で形成した $\alpha-Ta$ 膜の温度係数が $+230\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である。

また、酸化タンタル膜を形成しない場合には、

まず、第2図(A)のアルミナ基板1上に第2図(B)の工程において Ta_2N 膜2をスパッタリングにより形成する。このときのスパッタ条件は、第1図の通りであり、 N_2 分圧2～3%のArと N_2 との混合ガスからなる雰囲気ガスを流し、圧力を $5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ に調整し、電力100Wを投入し、アルミナ基板1を300℃に保持した。

次いで、第2図(C)の工程において上記の雰囲気ガスの N_2 分圧を0.5～1.0%に減じる以外は、上記の第2図(B)の工程と同じスパッタ条件で、上記の Ta_2N 膜2の上にbcc構造(体心立方格子)の $\alpha-Ta$ 膜3を形成する。

なお、第2図(B)、(C)の工程は、雰囲気ガスの N_2 分圧を調節する時間も加えて、全工程で約30分(第2図(B)は約15分、第2図(C)は約15分の目安とする)である。

その後、第2図(D)の工程で、通常の方法により、NiCr合金4とAu5との複合膜からなる電極を $\alpha-Ta$ 膜3上に取付ける。

そして、この電極毎第2図(E)の工程におい

上記した実施例の工程のうち、第2図(E)の作業をしなければ良い。すると、アルミナ基板上に Ta_2N 膜と $\alpha-Ta$ 膜が層状に配置された薄膜抵抗体が製造される。

但し、その場合には、第2図(C)の工程、すなわち $\alpha-Ta$ 膜を形成する際に Ta_2N と $\alpha-Ta$ からなる抵抗体全体の T, C, R 、が略ゼロとなるようにスパッタリングを行うことである。

尚、上記した各実施例ではアルミナ基板、 Ta_2N 膜、 $\alpha-Ta$ 膜の順で積層したものについて説明したが Ta_2N 膜と $\alpha-Ta$ 膜の上下の位置は任意である。

(発明の効果)

本発明に係る薄膜抵抗体、並びにその製造方法では、温度係数が負の材料と正の材料としてそれぞれ Ta_2N と $\alpha-Ta$ という同じ金属系のもを使用するため、各層間の接合状態も良好となり、かつ、製造時の取り扱いが容易であるとともに極めて薄い膜厚の物でもスパッタリング時の雰囲気ガスの分圧を調整するだけで、容易に製造することが

できる。

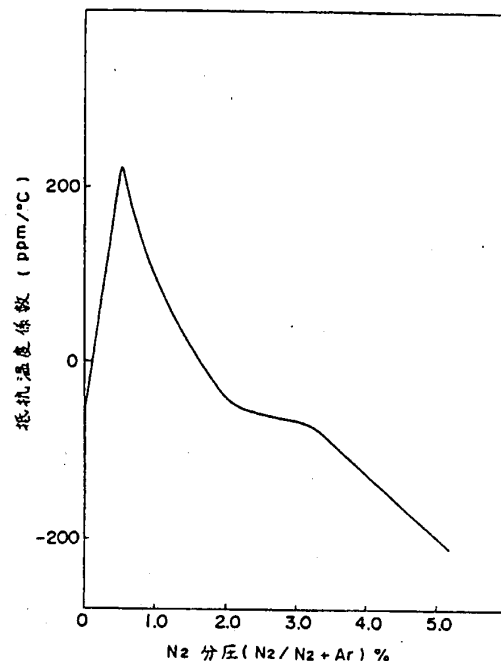
しかも、最上層に位置する酸化タンタル膜を形成するために行う熱処理は空気中で行なわれるため、従来の高真空を必要とする真空熱処理に比し、設備費はもちろん製造コストも大幅に低減される。

また、本発明に係る薄膜抵抗体の最上層の酸化タンタル膜は α -Ta膜を保護し、これにより薄膜抵抗体は長期間、良性能を維持できる。

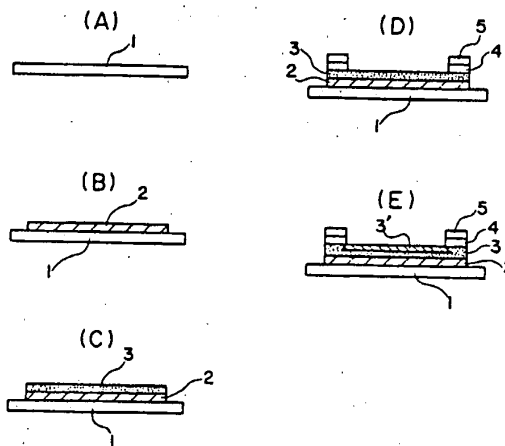
4. 図面の簡単な説明

第1図は薄膜抵抗体製造におけるスパッタリング時の雰囲気中の N_2 分圧と、各分圧で得られるスパッタ膜の温度係数との相関関係を示すグラフ、第2図(A)～(E)は本発明に係る実施例の工程を示す図である。

- | | |
|------------------|--------------|
| 1…アルミナ基板 | 2… Ta_2N 膜 |
| 3… α -Ta膜 | 3'…酸化タンタル膜 |
| 4…NiCr膜 | 5…Au膜 |



第2図



PAT-NO: JP362071666A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62071666 A

TITLE: THERMAL HEAD

----- KWIC -----

PURPOSE: To provide a thermal head for a thermal printer having excellent durability, by constituting a protective film of an ion-plated film silicon monoxide, and constituting an abrasion-resistant film of a mixture of tantalum pentoxide and silicon monoxide, with the content of tantalum pentoxide being gradually decreased from the surface of the abrasion-resistant film to an adherend surface thereof for the protective layer.

CONSTITUTION: A thermal head comprises an insulating substrate 1 consisting of alumina or the like, a vitreous glaze layer 2, a heating resistor film 3 consisting of Ta<SB>2</SB>N or the like, an electrode film 4 consisting of a Cr-Au film, a protective film 7 and an abrasion-resistant film 8, laminated in this order. The protective film 7, which is a layer obtained by ion plating of silicon monoxide in a high vacuum, has an excellent oxygen-shielding capability due to the sufficiently dense structure thereof, and since it has favorable adhesion to the substrates on which it is provided, there is no need to provide a vapor-deposited film of a metal fluoride compound or the like therebetween. The abrasion-resistant film 8 is formed of a mixture of tantalum pentoxide and silicon monoxide, in which the mixing ratio of tantalum pentoxide is increased as the surface of the film 8 is approached, while the mixing ratio of silicon

monoxide is increased as the adherend surface between the abrasion-resistant film 8 and the protective film 7 is approached.

